

204-292

AU 112 47311

JA 0134792

NOV 1976

F3

ORIGINAL

105038/06	E36 J03	KCGY 14.07.75	E(31-A) J(3-B).	125
IND RES INST OF JAPAN (TOKEI)				
14.07.75-JA-085976 (24.11.78) C25b-01/04				
Hydrogen generation appts. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water				
<p>Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK.</p> <p>Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for H_2 at one end, and a tubular anode with an entrance for H_2 at one end, and an exit for excess H_2 at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component.</p> <p>When water is electrolysed in this appts. an excess of ordinary H_2 w.r.t. H_2 produced cathode is introduced from the entrance for H_2 and reacted with O_2 which is produced from the water. The excess H_2 is then let out through the exit for excess H_2.</p> <p>The amt. of the H_2 produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis.</p> <p>(Sup55)</p>				
				353134792

both electrodes
are of Pd

COPY

日本国特許庁

特許出願公開

公開特許公報

昭53-134792

51Int. Cl.² 識別記号 52日本分類 序内整理番号 6公開 昭和53年(1978)11月24日
C 25 B 1 01 14 C 111 7059-41
11 C 2 7059-41 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

三鷹市北野 2-5-7

出 願 昭50-85976

出 願 人 財団法人工業開発研究所
東京都中央区新川 2 の 1 の 7

出 願 昭50(1975) 7 月 14 日

同 東京科学精機株式会社

発 明 者 田村孝章

東京都大田区久が原 4 の 3 の 10

三鷹市北野 2-5-7

代 理 人 弁理士 砂川五郎 外 1 名

出 願 人 田村孝章

明 細 書

水素の発生装置。

1. 発明の名称

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

3. 発明の概要な説明

本発明は水を電解することにより、任意の場所での必要の圧力、必要の量の超高純度水素を発生せしめる方法及び発生装置に関する。

2. 特許請求の範囲

(1) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極との対極を使用して水を電解し、その陰極極で発生した水素の量より常に過剰の水素を前記水素導入口から導出し、過剰の水素を水素放出口から放出することを特徴とする超高純度加圧水素の発生方法。

超高純度水素は、ガスクロマトグラフィーにけるキャリアーガスとして、超高感度検出器として用途の広い水素分析器及び水素イオン検出器の水素源、及び触媒による微量酸素ガス除去法において不活性ガスに混合するための水素源等として広範な用途を有している。

(2) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極とが電解槽内に設置されていることを特徴とする超高純度加

従来、このような用途に使用する少量の高純度水素ガスとしては主として通常の電解法によつて得られた不純のガスを夾雑する水素ガスを精製貯圧容器に密封し、使用に際して圧力調整器で調整して使用する方法により得られたものが用いられていた。しかしながらその純度は精製スリーナイン程度であり、この純度は使用目的によつては不足するものがあった。

その止めの荷重は重くて、大きい荷重を要するわけにならないという欠点があるばかりでなく、不純の水素ガス漏れによる爆発の危険も避けられなかつた。

使用場所での部屋の水を電解する方法は水に溶解している酸素、窒素、塩素質等が水素ガス中に混入しているから上記使用目的に適した高純度の水素を得るために適しない（以下通常水素ガスと略称）。

更に、パラジウム合金膜が高温で水素ガスのみを選択的に透過させ、他の夾雑物質はほとんど完全に透過させることがないという特性を利用して、従来公知の方法で得られる不純物を含有する水素ガスを圧縮膜で加圧（通常5〜10気圧）した後、この膜を透過させる方法も提案されている。この方法によればなるほど超高純度分析法でも不純物を検出しえないほど高純度の水素ガス（ファイブナイン以上）を安易に操作で得ることができるが、原料として使用する通常水素ガス系の圧力より高い圧力の純

(3)

度のものである水素は閉鎖表面全体から管外に拡散し、その間に電解により発生した酸素と反応して水になるから、水の沸点よりおかに高温かつ高純度の電解液に直接水を蒸発するといふ事態を免れる必要がない。

しかしながら、この方法は水素ガスが消費されることのない結晶膜型クロマトグラフ分析にしか適用できない。即ち水素ガスを消費する装置例えば、水素炎検出器に使用するためには水素源として水素ガスを使用する場合に、船後より発生し消費される水素量に応じて、水を補給しなければならず、しかもその補給量を時々刻々調整しなければならないのである。ところで高純度の電解液への水の補給には爆発の危険があるのみならず微量の水を水素ガスの使用量に応じて自動的に注入することを可能ならしめるような特殊ポンプが必要となる。しかし乍ら、このような特殊ポンプは現在、未だ開発されていない。従つて、水素消費型の用途へのこの方法の適用は論文献の基にも全く考慮していない

(5)

特開昭53-134792(2)

ガス系を生成させることは出来ない。それ故通常水素を加圧するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型化するばかりでなく、その部屋の水素の使用量を適宜調節することが困難であり、また爆発の危険も回避できない。

最近、ジェイ・イー・ラブロック

(J. E. Lovelock)等は、パラジウム合金を主成分とする一端を閉じた管状陰極と一端を開じたパラジウム合金製管状陽極とを河合として使用し、苛性カリ及び水酸化リチウム等に少量の水を混入した液を電解液とした高温の電解槽（160〜250℃）を使用して水を電解し、管状陰極の内部に集まつた水素ガスを熱電導度型クロマトグラフ分析用のキャリアーガスとして使用したのち使用後の水素ガスを管外に排出することなしに前記管状陰極に導く方法を提案している（アナリティカル・ケミストリー（Anal. Chem.）42巻9、1970年8月、969頁参照）。この方法では、電解電流に比例した量の超高純度ガスが得られる。そして適

(4)

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら簡単かつ安全に超高純度加圧水素を発生せしめうる方法を研究すべく種々研究を重ねた結果、その部屋の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをパラジウム電極を用いる電解槽の陽極に導入し、過剰分を管外に放出させることにより、簡単かつ安全に、コンパクトな装置で超高純度加圧水素を発生させることができ、しかも電流電圧量を制御するだけで、所望の水素量を自動的に発生せしめうることを見出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、パラジウム合金を主成分とし一端に水素出口を有する管状陰極と、パラジウム合金を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素出口を有する管状陽極とが電解槽内に設置されていることを特徴とする。

本発明方法は、この水素発生装置を使用して水を電解し、超高純度の水素を発生せしめると

(6)

水にその状態から発生した水素の量より約10%の過剰の水素を別の供給源から本発明による水素発生部の水素導入口へ導出し、そこで発生した水素と反応せしめて水に還元したのち過剰の水素は水素導出口から放出する構成することを特徴とするものである。

水素導入口から導入する過剰水素ガスは、前記の部に充満された常圧の水素ガスでもよいが、高圧容器の使用を避ける場合には、常圧状態での過剰の電解法で発生させた水素発生物を有する水素を使用する。即ち、導入される水素ガスは、純粋な水素でなく、水素と他の気体の混合物、例えば水素、酸素等の混合物を含むことができる。実験結果によれば、酸素、窒素、炭酸ガス、不活性ガス、水、少量の電解質等、過剰の水素発生で発生する水素に混在する不純物は何ら本発明の水素発生部の電解槽に有害な影響を及ぼすことがない。また、水素の圧力も常圧で充分である。そして導入される水素ガスは、電解により発生

(7)

放出部を有する。この図は1及び図2は、電解槽3を減した電解槽7内に設置される。電解槽3はヒーター等により、所望電解槽に加熱される。

電解槽2の水素導入口5に過剰の水素ガスを導入すると、その一部は電解槽材中で反応して、電解槽材から管外に逸出し、その反応生成物と水素と化合して水になるため電解槽中の水素を常に一定に保持することができる。従つて他の方法より水を補充する必要が全くないから電解槽であるにもかかわらず、補充の必要が全くない。その上、発生させる水素ガスは電解槽材の制御で自由に調節できるので、圧縮はやわらかいポンプ等の補助的な使用を必要としないから装置を極めて小型にまとめることができる。また、水素ガスを加圧して使用する場合には、図2に示すように、即ち例えば外径15mm、内径10mm程度のパラジウム管を使用する場合は、内圧10気圧下の使用も可能である。

(9)

特開第53-134792(3)

主として水素の全部を水に還元するのに充分な量。即ち、電解により発生した水素の量より幾分過剰な量であれば足りる。

本発明の水素発生器に使用する電解槽は、パラジウム合金、例えばパラジウム75%と銀又は金25%の合金から成る細い管であり、電解槽中に1%又はそれ以上濃度に設置することが出来る。電解液としては、濃度アルカリ、例えば水酸化カリウム67.5%、水酸化リチウム10.0%及び水22.5%より成る液状物を使用する。電解槽は160〜250℃の温度で実施する。

本発明方法によれば、超純水素ガスがフアラデーの正則に従つて発生する。

次に、図面に基づいて本発明を詳述する。

図1図及び図2図において、パラジウム合金を主成分とする管状電極1は、その一端が密封されており、他端には、超純水素発生装置に水素を供給する水素導出口4を有する。パラジウム合金を主成分とする管状電極2は、その一端に過剰水素導入口5、他端に過剰水素

(8)

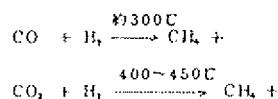
水素導入口より導入された過剰の水素のうち、過剰の水素及び不純物は、過剰水素導出口6から系外に放出され屋外に導くか、又は水素分が多いときは、着火燃焼させて低炭化することができる。

水素導入口5に導入する過剰水素は、図2図に示すように、白金電極10及び白金に電解槽(5〜20%水酸化ナトリウム水溶液)により成る過剰の水素槽13を使用して発生させるのが、最も有利である。ここで発生した過剰の水素を水素導出口5より、パラジウム電極2の水素導入口5に導入しながら、電解槽7内での電解を行なう。この場合には、過剰の電解槽13は水素導出口を介し、任意の電解槽(図示せず)により、自動的に過剰水素の原料としての水の補給を行なう。こうしては期間短縮に、本発明の発生器によつて完全に超純水素生成水素が得られる。その公称圧力等も任意に使用することがないので、装置は全体としても極めてコンパクトなものとすることができるので任意の使

(10)

用能率への持ち運びも容易である。

本発明方法によれば、電解電流値を制御するだけで、超高調圧水素の量を調節できるので、水素水の自動制御とは無関係に自由自在に他の施設水素ガス消費量の時間的変化が大きい各々自由に経済に利用できる。その一例として、第2図に水素炎イオン検出器を用いるガスクロマトグラフ装置に連絡する場合を示した。本発明方法により発生させた超高調圧加水水素は、水素送出口4より水素ヘッダー16を経て、サンブラー17に送られ、分析試料と共に分離カラム18に通過される。そして水素炎イオン検出器19の前に還元触媒床カラム19を配置しておく、従来水素炎イオン検出器では測定できなかったCOやCO₂が下記の式によりCH₄に還元されて、測定可能となる。



(11)

(電解電流値は任意に調節する)。与えられた水素は電解槽であり、半滴状態に浮上する状態、翌日、水分の含有率は百万分の一以下であった。約500時間、毎々の電解電流値(最大4A)で操作したにも、電圧・電流の値や電解槽の上下部変化は認められなかった。

12. 装置の簡単な説明

第1図は、本発明の水素発生装置の一例を示す断面図、第2図は、本発明の水素発生装置を通常の電解槽及びガスクロマトグラフと結合する応用例を示す断面図である。

- | | |
|-----------|-----------|
| 1…管状電極 | 2…管状電極 |
| 3, 12…電解液 | 4…水素送出口 |
| 5…水素導入口 | 6…過剰水素放出口 |
| 7, 13…電解槽 | 16…水素ヘッダー |
| 17…サンブラー | 18…分離カラム |

代 理 人 井 上 士 沙 川 五 郎
(15 p. 1 頁)

(13)

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

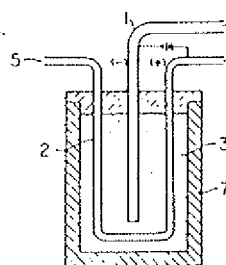
実施例1.

パラジウム75%及び銀25%より成り、一層が形成されている外径1.5mm、内径1.2mm、長さ30cmの管を電極とした。陽極としては、材質、内外径が陰極と同一で全長60cmのU字形管を使用した。KOH 67.5%、LiOH 10.0% 及び水 22.5%より成る電解液を入れたポリ四弗化エチレン製電解槽に、陰極と陽極との1対を2~3mmの間隔で、ポリ四弗化エチレン製蓋に貫通して、設置した。

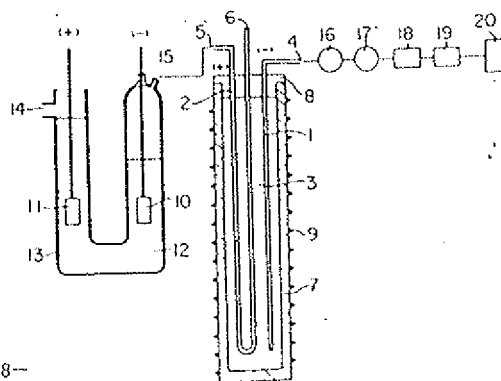
このように構成した水素発生器を外部のヒーターで加熱して約200℃に保持した。陽極の水素導入口より、耐圧容器に充填された市販の水素を50ml/分の割合で導入し、その際水素ガスに不純物の影響を減らすため蒸留水、酸素、窒素及び炭素ガス等を1~10%混入して実験を行なった。電解電流約1Aで電解を行なったところ、陰極からの7ml/分の割合で水素が発生し

(12)

第 1 図



第 2 図



特 許 証 正 書

昭和50年2月7日

特許庁長官 横 倉 義 典

1 事件の表示 昭加30年特許第8976号

2 発明の名称

通気調整用止水装置の発生方法及び発生装置

3 補正をする者

事件との関係 : 特許の補入

住所 東京都三鷹市北町2-5-7

氏名 田 村 孝 一

4 代理人

住所 東京都渋谷区神宮前2-2-39-417

電話 (402) 9088

氏名 井原士(4334) 田 村 五

井原士(4405) 田 村 武

5 補正命令の日付

日 付

6 補正の対象

特許書の発明の記載を説明の図

-1-



メタン、炭酸ガスの他に窒素オキシドが記録

され、不純物ピークは認められなかった。

通気の不純物水は、通気装置出口から放

射させ、点火試験させた。』

2 補正の内容

1) 明細書13頁6行と7行との間に下記の記
載を挿入する。

(1) 実施例2

実施例1と同じ水素発生器を使用して、通
気調整装置2の図に示したように通気の電解槽及びガスク
ロマトグラフ装置に結合した。通気の電解槽
13には、5% NaOH水溶液を電解液として
使用し、白金電極を挿入した。

通気の電解槽で、電解電流5Aで電解を行
ない、不純物水ガスの約3.5ml/分を発生させ
水素導入口より、パラジウム合金製通気管2
に導入した。

電解槽7内の電解は、電解電流5Aで電解
し、通気調整装置2の図に示したように、通気調整装置2の
この水素ガスをメタリヤガスとして、調整の
一酸化炭素及びメタンを含む気体を分析試料
とし、分離カラムとして長さ1mの活性炭を
充填した分離カラムを用いて、ガスクロマト
グラフィーを行なったところ、一酸化炭素、

-2-